



REC'D 29 NOV 2004

WIPO

PCT

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. RM 2003 A 000502.**

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Ad esclusione del prospetto A.

ROMA li.....28 OTT. 2004

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO

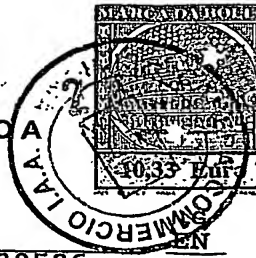
Giampietro Carlotto

**AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE**

**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

MODULO A



**A. RICHIEDENTE (I)**

1) Denominazione Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Residenza Roma (Italia) I

codice 80054330586

2) Denominazione  
Residenza

codice

**B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.**

cognome e nome de Benedetti Fabrizio ed altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza SOCIETA' ITALIANA BREVETTI S.p.A.

via Piazza di Pietra

n. 39

città ROMA

cap 00186

(prov) RM

**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario**

via

n.

città

cap

(prov)

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

**D. TITOLO**

Catalizzatori aerobici per ossidazioni alcoliche in solvente organico e in anidride carbonica supercritica e processo per la produzione dei catalizzatori e loro uso in conversioni ossidative.

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N. PROTOCOLLO

**E. INVENTORI DESIGNATI**

cognome nome

1) PAGLIARO Mario

3)

cognome nome

2) CIRIMINNA Rosaria

4)

**F. PRIORITA'**

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

**G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI**

**H. ANNOTAZIONI SPECIALI**

nessuna

**DOCUMENTAZIONE ALLEGATA**

N. es.

Doc. 1) 1 PROV ☐ n. pag. 53

Doc. 2) 1 PROV ☐ n. tav. 2

Doc. 3) 1 RIS ☐

Doc. 4) 0 RIS ☐

Doc. 5) 0 RIS ☐

Doc. 6) 0 RIS ☐

Doc. 7) 0

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

attestati di versamento, totale Euro quattrocentosettantadue/56

COMPILATO IL 29/10/2003

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Alfredo Buzzichelli

(Iscri. Albo n. 64 Brn)

obbligatorio

CONTINUA (SI/NO) NO

EL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO) SI

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA DI

**RM 2003 A 000502**

ROMA

codice 58

RELAZIONE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

Reg. A

nno duemilatre

, il giorno

ventinove

del mese di

ottobre

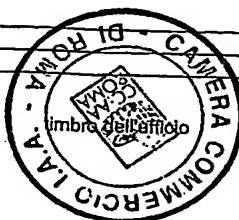
il richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto

NOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

Silvia Alari

Silvia Alari

RM 2003 A 000502

SIB BI3418

(1572)

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"CATALIZZATORI AEROBICI PER OSSIDAZIONI ALCOLICHE IN SOLVENTE ORGANICO E IN ANIDRIDE CARBONICA SUPERCRITICA E PROCESSO PER LA PRODUZIONE DEI CATALIZZATORI E LORO USO IN CONVERSIONI OSSIDATIVE."

a nome di CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
di Roma, Italia

EEEEEEEEEE

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a materiali sol-gel nanoibridi, a base di silice organicamente modificata e drogata con la specie del rutenio tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP), alla loro preparazione ed al loro impiego come catalizzatori altamente efficienti per l'ossidazione selettiva degli alcoli a carbonili con ossigeno a bassa pressione oltre che in solvente organico, anche in anidride carbonica allo stato supercritico.

Tali materiali sono preparati attraverso il processo sol-gel e le loro prestazioni catalitiche



S.I.B.  
ROMA

possono essere ottimizzate modificando le condizioni della loro sintesi attraverso la copolicondensazione idrolitica degli alcossidi di silicio in presenza di TPAP. In questo modo, si ottengono catalizzatori aerobici eterogenei che sono significativamente più attivi del perrutenato non supportato, a prova di lisciviazione e riciclabili.

La presente invenzione fornisce materiali catalitici del tipo ormosil ancora più attivi dei materiali sopra citati. Inoltre l'impiego di ormosil nella reazione catalitica di ossidazione selettiva degli alcoli viene reso più efficace mediante l'uso di anidride carbonica densa o in stato supercritico ( $\text{scCO}_2$ ) come solvente di reazione di ossidazione.

Viene riportato lo studio delle relazioni fra attività e struttura dei materiali, con particolare riferimento alle proprietà idrofobiche/idrofiliche di superficie e a quelle tessurali ottenendo informazioni sul comportamento chimico dei materiali catalitici di tipo sol-gel nella catalisi di ossidazione aerobica. Tali materiali sono di rilevante interesse industriale considerando l'importanza applicativa dei catalizzatori solidi

per l'ossidazione aerobica degli alcoli, e considerando l'uso del biossido di carbonio in fase supercritica come mezzo di reazione.

#### Rapporto sullo stato dell'arte

L'ossidazione selettiva degli alcoli a carbonili svolge un ruolo centrale nella chimica organica di sintesi e nell'industria della chimica fine, costituendo spesso un passaggio chiave per la preparazione di importanti sintesi o per la produzione diretta di importanti specialità e prodotti della chimica fine come le fragranze, le medicine, le vitamine e gli ormoni.

A causa di legislazioni ambientali sempre più stringenti, i tradizionali processi di ossidazione degli alcoli usati per produrre i carbonili basati sulla conversione stechiometrica degli alcoli in solventi organici volatili (VOCs, volatile organic compounds) con sali tossici e pericolosi di cromo(VI) o manganese(IV) o con il dimetilsolfossido (DMSO) devono essere sostituiti con nuovi processi catalitici eco-compatibili che utilizzino ossidanti puliti e ad alta "efficienza atomica" come il perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) o, meglio, direttamente l'ossigeno ( $O_2$ ).

Dunque, un considerevole numero di nuovi processi aerobici blandi e ad alta selettività sono stati scoperti negli ultimi 5 anni in cui altissimi livelli di attività selettiva sono raggiunti principalmente usando specie catalitiche di Ru, Pd, e Cu; e in alcuni casi eliminando persino l'uso dei solventi volatili in cui queste conversioni ossidative vengono tradizionalmente condotte (una caratteristica condivisa anche da un catalizzatore di W con  $H_2O_2$  come ossidante primario).

Per tutti questi processi catalitici omogenei, un metodo efficace di eterogenizzazione del catalizzatore sarebbe altamente desiderabile al fine di consentire tanto il riciclo del catalizzatore (e un semplice *work-up* della miscela dei prodotti) quanto applicazioni a processi continui che sono quelli richiesti dall'industria. Molti sforzi sono attualmente diretti all'eterogenizzazione di specie catalitiche solubili in materiali solidi in cui la parte metallorganica agisca come sito attivo e il solido fornisce il mezzo per il recupero e il riciclo della specie attiva.

I requisiti industriali per questi catalizzatori, tuttavia, sono severi: essi devono

essere altamente selettivi (dato il numero di differenti gruppi ossidabili nelle molecole della chimica fine) e stabili ad un uso prolungato. Inoltre, essi dovrebbero anche essere versatili, cioè applicabili alla conversione un vasto numero di substrati alcolici di struttura chimica differente.

La stabilità dei catalizzatori solidi, in particolare, è un requisito particolarmente difficile da conseguire poiché molte molecole supportate sono spesso labili in ambienti ossidanti e sono facilmente liscivate nella fase omogenea come nel caso, rilevante sotto questo aspetto, del tetra-n-propil-ammonio perrutenato (TPAP) supportato su resina polimerica (PSP), un catalizzatore solido per l'ossidazione aerobica degli alcoli inizialmente dichiarato essere eterogeneo ma poi dichiarato dagli stessi Autori come inutile in quanto "instabile e impossibile da riciclare". (A. Bleloch, B.F.G. Johnson, S.V. Ley, A.J. Price, D.S. Shephard, A.W. Thomas, Chem. Commun., 1999, 1907).

Inoltre, la sostituzione dei solventi organici volatili usati come mezzi di reazione (Schema 1) sarebbe altamente desiderabile perché, come



sottolineato ancora recentemente, da alcuni scienziati dell'industria farmaceutica, "i solventi, nonostante il loro basso prezzo corrente, oltre ad un impatto dovuto all'uso e allo smaltimento finale, hanno un considerevole impatto in termini di ciclo di vita, e il loro costo complessivo non è affatto economico".

E' stato ora sorprendentemente trovato, secondo la presente invenzione, che l'anidride carbonica in stato supercritico ( $\text{scCO}_2$ ) rappresenta un mezzo di reazione alternativo altamente efficiente.

In primo luogo, le conversioni catalitiche eterogenee, che sono particolarmente importanti per l'industria, possono essere condotte efficacemente in  $\text{scCO}_2$  utilizzando piccoli reattori ad alto flusso in processi continui in cui la  $\text{CO}_2$  è riciclata mentre i substrati sono convertiti, e alla fine della reazione il biossido di carbonio è interamente rimosso dai prodotti (grazie alla sua elevata volatilità) ottenendo una reazione che nel complesso diventa "solvent-free".

D'altra parte la tecnologia sol-gel per la preparazione di materiali reattivi, è utilizzata in modo crescente per la preparazione di catalizzatori



eterogenei altamente efficienti poiché consente l'incapsulamento di praticamente qualsiasi specie chimica all'interno della vastissima porosità interna di ossidi porosi in cui le molecole attive sono confinate e protette in cavità nanoporose dove sono accessibili ai reagenti esterni.

In generale, il processo è semplice ed altamente riproducibile consistendo nell'idrolisi e policondensazione a temperatura ambiente di particolari precursori (un sol generalmente costituito - ma non esclusivamente - da alcossidi metallici) condotta in presenza di una soluzione alcolica di una o più specie attive dopanti; di particolare vantaggio è il fatto che variando la composizione del sol iniziale e le condizioni di condensazione, le proprietà strutturali - e dunque la reattività - dei materiali risultanti dal processo, possono essere controllate e adattate per adempiere ai requisiti di applicazioni specifiche come la catalisi chimica dove la natura idrofobica/idrofilica del catalizzatore è spesso di importanza cruciale; per cui, ad esempio, eccellenti risultati sono stati recentemente dimostrati nel caso di esterificazioni e ossidazioni catalitiche in fase liquida mediate da

silici organicamente modificate (ormosils) il cui bilancio idrofilico-lipofilico superficiale (HLB) ha dimostrato la sua profonda influenza sull'attività delle molecole incapsulate.

#### Sommario dell'invenzione

Secondo un primo aspetto, forma oggetto della presente invenzione un procedimento per la produzione di catalizzatori sol-gel nanoibridi per la catalisi aerobica eterogenea contenenti tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP) intrappolato nella matrice, ottenuti attraverso un processo sol-gel mediante idrolisi e copolimerizzazione di organosilani e di silossani in presenza di detto tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP), acqua e un cosolvente organico, caratterizzato dal fatto che

la detta copolimerizzazione viene effettuata con un organosilano fluorurato precursore e un silossano monomero non fluorurato.

E' stato inoltre sorprendentemente scoperto nello impiego di materiali catalizzatori sol-gel nanoibridi a basa di silice modificata e drogata con perrutenato, nella la catalisi dell'ossidazione aerobica degli alcoli, la CO<sub>2</sub> in fase supercritica

costituisce un solvente di reazione di efficacia eccellente.

Costituisce pertanto un secondo aspetto della invenzione un procedimento per l'ossidazione catalitica aerobica eterogenea selettiva di alcoli a carbonili in un solvente, in cui, come catalizzatore, viene impiegato un materiale sol-gel nanoibrido a base di silice organicamente modificata (ormosil) e drogata con la specie del rutenio tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP), caratterizzato dal fatto che come solvente nella reazione di detta ossidazione catalitica viene impiegata anidride carbonica allo stato supercritico.

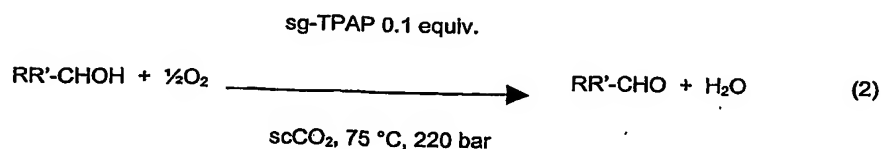
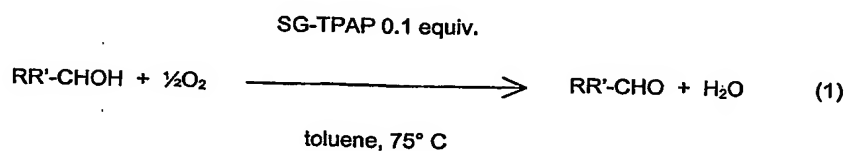
Secondo un terzo aspetto della presente invenzione, sono stati inoltre prodotti catalizzatori sol-gel nanoibridi di superiore attività e stabilità per la catalisi aerobica eterogenea contenenti tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP) intrappolato nella matrice, ottenuti attraverso un processo sol-gel mediante idrolisi e copolimerizzazione di organosilani e silani in presenza di detto tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP), acqua e metanolo come cosolvente organico,



caratterizzato dal fatto che

il rapporto molare (Si:MeOH:H<sub>2</sub>O) fra il silicio totale (organosilano + silano), la quantità di co-solvente (MeOH), e la quantità di acqua (H<sub>2</sub>O), viene scelto in modo da utilizzare valori stechiometrici elevati sia di acqua, che di cosolvente in particolare 1:8:4, cosicchè le matrici idrofobiche risultanti costituenti detti catalizzatori mostrano particolare reattività.

I catalizzatori ormosil della presente invenzione sono versatili ed altamente stabili e selettivi e possono essere (ri)utilizzati per la conversione rapida di svariati substrati alcolici utilizzando come ossidante primario l'ossigeno a pressione ambiente sia in solvente organico (Schema 1) che in anidride carbonica allo stato supercritico (Schema 2).



R= Alchile

Il problema alla base dell'invenzione è di sviluppare catalizzatori solidi per ossidazioni aerobiche basati sul perrutenato che, considerando l'importanza commerciale e sintetica delle deidrogenazioni ossidative degli alcoli e i vantaggi delle applicazioni dei materiali sol-gel alla catalisi, si ritiene possano condurre ad applicazioni pratiche del trovato utili sia industrialmente che a livello di laboratorio.

A tale scopo, secondo il primo aspetto della presente invenzione viene fornito un procedimento per la produzione di un ormosil fluorurato per la catalisi aerobica eterogenea avente prestazioni catalitiche migliorate nei confronti della attività e della stabilità in cui nel processo di idrolisi e co-policondensazione sol-gel viene utilizzato come precursore di alcossidi metallici fluorurati un organosilano fluorurato e come silano un organosilano monomero.

E' stato inoltre trovato, secondo il terzo aspetto della invenzione, che l'attività e la stabilità del catalizzatore contenente tetra-n-

propilammonio perrutenato (TPAP) viene migliorata in generale se la matrice in cui il perrutenato è disciolto è idrorepellente. A questo scopo è stato trovato che condizione ottimale per avere tale risultato è che nella preparazione dell'ormosil il rapporto molare (Si:MeOH:H<sub>2</sub>O) fra il silicio totale (Si) (organosilano + silano), la quantità di co-solvente (MeOH), e la quantità di acqua (H<sub>2</sub>O), viene scelto in modo da essere compreso tra 1:4:4 e 1:8:8, preferibilmente 1:8:4, affinché le matrici di detti catalizzatori abbiano carattere idrofobico.

I catalizzatori della presente invenzione, gel di silice organicamente modificata con organosilani fluorurati e drogata con TPAP, sono significativamente più attivi di quelli non fluorurati sia in toluene che in anidride carbonica supercritica. La loro preparazione è semplice e riproducibile consistendo di un processo di polimerizzazione sol-gel che consente di ottimizzare le prestazioni catalitiche dei materiali modificando le proprietà della polarità superficiale e le proprietà tessurali per dare catalizzatori che sono fino a 6 volte più attivi del perrutenato non supportato.

Secondo l'invenzione, i catalizzatori con le migliori prestazioni richiedono sia un alto grado di idrofobicità della superficie delle cavità sia elevate quantità di acqua e di co-solvente nella policondensazione sol-gel.

Conversioni catalitiche eterogenee in anidride carbonica "supercritica" ( $\text{scCO}_2$ ) (si fa notare che un punto critico può essere definito solo per un fluido ad unico componente e che il termine "supercritico" nella catalisi eterogenea si riferisce ad un multicomponente denso, ma a fase unica di reazione) vengono realizzate in scala industriale in virtù di svariati vantaggi pratici.

A parte la sostituzione dei solventi volatili organici (VOCs) tradizionalmente usati come mezzo di reazione con un solvente benigno nei confronti dell'ambiente, la eccellente miscibilità della fase densa di  $\text{CO}_2$  con sostanze organiche e reagenti, quali  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , assieme alle proprietà di viscosità ultrabassa e di superiore trasporto di massa (assenza di un confine delle fasi gas-liquido) permette di operare processi eterogenei continui di elevata efficienza in piccoli reattori di elevata portata in cui la  $\text{CO}_2$  è riciclata ed eventualmente del tutto allontanata dai prodotti e dal catalizzatore semplicemente riducendo la pressione.



dando luogo ad un sistema a circuito chiuso o ad una reazione "senza solvente" (vedasi ad esempio, (a) N.J. Meehan, A.J. Sandee, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* 2000, 1497; (b) M.G. Hitzler, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* 1997, 1667).

Le ossidazioni catalizzate in modo eterogeneo in  $\text{scCO}_2$  sono particolarmente attraenti e tuttavia, come illustrato da W. Leitner (*Appl. Organom. Chem.* 2000, 14, 809) sono "in gran parte inesplorate"; un efficiente processo di ossidazione aerobica di un alcool per esempio eliminerebbe del tutto la necessità di solventi organici potenzialmente inquinanti e di cromo stechiometrico, manganese, ossidi o DMSO impiegati nelle attuali conversioni industriali. Soprattutto non sarebbe richiesta nessuna costosa operazione di depurazione in quanto i prodotti di reazione carbonilici verrebbero ottenuti in elevata purezza soddisfacendo un requisito fondamentale per composti che sono largamente usati come precursori di farmaci, vitamine, profumi e altri pregevoli prodotti chimici fini. Infine, i rischi alla sicurezza verrebbero anche ridotti grazie alla completa assenza di infiammabilità della  $\text{CO}_2$ .



Esistono poche pubblicazioni che riguardano la deidrogenazione selettiva di alcoli in anidride carbonica e tutte si riferiscono a metalli nobili supportati su carbone, Pt (R. Gläser, R. Jos, J. Willardt, *Topics in Catal.* 2003, 22, 31 and Steele, J. Zhu, S.C.E. Tsang, *Catalysis Lett.* 2001, 73 (1), 9) o Pd (G. Jenzer, D.M. Sueur, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.* 2000, 2247).

In tutti i casi l'attività catalitica in  $\text{scCO}_2$  riportata è inferiore a quella in fase liquida, ma l'anidride carbonica in fase densa sopprime qualsiasi sovraossidazione dell'alcool e migliora considerevolmente la stabilità del catalizzatore che produce carbonili in rese elevate e con eccellente selettività. Invariabilmente, l'aumento di idrofobicità del supporto del catalizzatore migliora l'attività del materiale, ossia il carbonio>carbonio rivestito di teflon (come descritto da Steele et al.) and il carbonio>carbone come descritto in Glaser et al..

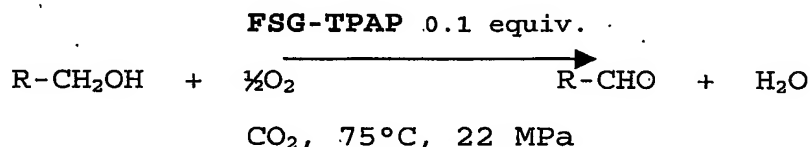
Alle condizioni di pressione e temperatura impiegate in tali catalisi eterogenee, l'anidride carbonica ha una bassa costante dielettrica, ma è una specie fortemente fluorofila capace di

sciogliere materiali fluorurati in importanti applicazioni chimiche.

La presente invenzione dimostra che il processo sol-gel è un metodo versatile e riproducibile per preparare materiali catalitici ormosil idrorepellenti fluorurati.

Secondo un aspetto della presente invenzione, silica gel fluorurati (FSG) drogati con  $[\text{NPr}_4]^+[\text{RuO}_4]^-$  sono efficaci catalizzatori per la deidrogenazione di alcoli in  $\text{scCO}_2$  con  $\text{O}_2$  a bassa pressione (Schema 3).

Schema 3



Lo schema sopra riportato è soltanto un esempio e non intende in alcun modo limitare il campo della presente invenzione. L'idea generale consiste nel fatto che il catalizzatore è intrappolato in una matrice fluorurata di sol-gel poroso e il sostrato di alcool e lo  $\text{O}_2$  sono sciolti in anidride carbonica in fase densa la quale, a contatto con il materiale di sol-gel

idrorepellente in polvere, spinge i reagenti entro i pori dove è intrappolato il catalizzatore e dove ha luogo la deidrogenazione ossidativa, e poi estrae i prodotti.

Secondo l'invenzione la scelta dei precursori del materiale e delle condizioni di policondensazione sol-gel è cruciale per ottenere efficaci catalizzatori di ossidazione e spiegare la relazione tra attività e struttura che viene ritenuta di validità generale per future ossidazioni catalizzate in modo eterogeneo in grado di soddisfare gli standard richiesti dalla nuova chimica sostenibile (o verde)

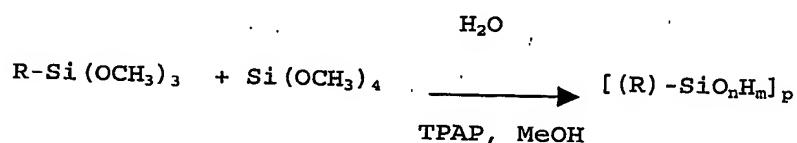
Descrizione dettagliata dell'invenzione.

La presente invenzione si riferisce pertanto alla preparazione e all'impiego di ossidi di silicio organicamente modificati (ormosil) drogati con tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP) come catalizzatori selettivi riciclabili per ossidazioni aerobiche di alcoli attivati e non attivati, in anidride carbonica supercritica come mezzo di reazione con ossigeno come unico ossidante impiegato e ciò senza che si renda necessario nella reazione alcun cosolvente.



Durante l'ossidazione catalitica secondo l'invenzione, la temperatura della anidride carbonica supercritica viene mantenuta entro un intervallo da circa 50 fino a 120°C ad una pressione compresa fra circa 70 e 240 bar, mentre la pressione parziale dell'ossigeno viene mantenuta a pochi bar, in particolare intorno a 1 bar.

Nella tecnica antecedente alcuni diversi ormosil drogati sono stati sintetizzati mediante incapsulamento diretto di TPAP tramite il processo sol-gel, cioè mediante idrolisi e copolicondensazione di  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TMOS) con diversi trialcossidi di silicio portanti differenti gruppi alchilici, secondo lo schema:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$   $n, m, p = \text{numeri interi}$

Lo schema è riportato solo come esempio rappresentativo e in nessun modo limitativo delle varianti largamente possibili offerte dall'impiego di differenti precursori o dall'uso di differenti condizioni di reazione. Utilizzando la metodologia

sol-gel materiali drogati reattivi possono essere preparati facilmente in condizioni blande come descritto in (D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 328) scegliendo opportunamente la loro propria reattività e le loro proprie proprietà strutturali (idrorepellenza delle gabbie, porosità, area superficiale, morfologia ecc.) per soddisfare caso per caso i requisiti della conversione chimica semplicemente variando le condizioni di preparazione (tipi di alcossidi, catalizzatore, pH, rapporto acqua/metallo, additivi, precursori, co-solventi, temperatura di essiccamento, ecc.) come descritto in D. Avnir, J. Blum, O. Lev in *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (Eds. K.H.J. Buschow, M.C. Flemings, E.J. Kramer, R.W. Cahn, B. Ilchner, S. Mahajan), Elsevier, Amsterdam, 2001; pp. 8040-8049, e i riferimenti ivi citati.

Esempio 1.

Secondo l'invenzione è stata preparata una carica di materiali (C3-F) variando la quantità di silano monomero trifluoro-propil derivato e il rapporto di fluoroalchilsilano:TMOS nella copolicondensazione sol-gel, utilizzando una quantità

stechiometrica di acqua ( $\text{Si:H}_2\text{O}=1:4$ ) e una elevata quantità di co-solvente ( $\text{Si:MeOH}=1:8$ ).

Tabella 1

Composizione di fluoro-ormosil catalitici con TPAP  
intrappolato in sol-gel

Catalizzatore	TMOS (%)	R-TMS (%) <sup>a</sup>
C3F-10	90	10
C3F-25	75	25
C3F-50	50	50

<sup>a</sup> R= 3,3,3-trifluoropropil-trimetossisilano in geli denotati con C3-F e R= 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecaottafluoro-trietossisilano in campioni con C8-F.

Prendendo l'alcool benzilico come sostrato modello nelle condizioni supercritiche dello schema 3, il confronto tra la reattività del TPAP incapsulato nel sol-gel C3-F-10 modificato con fluoropropile al 10% (il più attivo) e nel gel TPAP-Me-2 metil modificato al 50%, mostra che una modesta fluorurazione della matrice di  $\text{SiO}_2$  produce, nelle stesse condizioni di reazione, una attività catalitica più alta quasi del doppio ( $k_{\text{cat}}$  of  $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) (Vedasi Figura 1).

Con tutti i catalizzatori, la reazione procede fino alla fine e non si osserva alcuna

sovraroossidazione di alcool benzilico ad acido benzoico, mentre la deidrogenazione ossidativa procede entro le gabbie di sol-gel, poiché il ruténio non viene dilavato affatto dal catalizzatore durante la reazione (verificato in campioni di reazione estratti dalla fase sc con limite di rivelazione di Ru <1 ppb). Dopo la reazione il catalizzatore appare infatti pulito e non modificato al livello macroscopico e non è stato necessario alcun trattamento di post-reazione per assicurare il mantenimento della attività.

I risultati della Tabella 2 mostrano che contrariamente alla intuizione, la fluorurazione di per sé non aumenta la reattività dei silica-gel..

**Tabella 2.** Attività<sup>[a]</sup> e proprietà testurali degli ormosil di sol-gel drogati con TPAP

numero	catalizzatore	$K_{cat} \times 10^3$ ( $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	SSA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	PSV ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Carica ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
1	C3F-10	4.90	691	0.53	0.046
2	C3F-25	2.14	657	0.42	0.032
3	C3F-50	2.90	458	0.31	0.027

<sup>[a]</sup> Condizioni di reazione: 0.048 mmol alcool benzilico, 10 mol% TPAP intrappolato,

V=10 mL, P=22 MPa, T=75 °C, O<sub>2</sub> (1 atm.); \*Xerogel ottenuto usando TBAF come

catalizzatore di condensazione

Un aumento della fluorurazione fa diminuire sia l'area superficiale, che la porosità e mentre



il catalizzatore più attivo (C3F-10, numero 1) ha il volume dei pori e l'area superficiale più grandi, esso ha anche, sorprendentemente, il più basso grado di fluorurazione (10%); inoltre una ulteriore fluorurazione fino a 25% (C3F-25, numero 2) fa più che dimezzare l'attività catalitica che aumenta solo leggermente con una fluorurazione ulteriore (C3F-50, numero 3).

Tali risultati offrono la possibilità di dare una prima spiegazione del comportamento di ossidi fluorurati di sol-gel nella catalisi di ossidazione aerobica e forniscono nuove valide informazioni.

La maggiore reattività del gel C3-F-10 drogato fluoroalchilato al 10 % a corta catena può essere attribuita alla trascurabile viscosità della  $\text{CO}_2$  supercritica e alla maggiore diffusività delle molecole sciolte di sostrato e prodotto attraverso la vasta porosità accessibile ( $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) del gel che facilita la trasmigrazione delle molecole verso e dalla superficie interna del catalizzatore.

Il parziale affossamento della coppia di ioni del TPAP idrorepellente nella massa dello xerogel di ossido di silicio risultante, inaccessibili per



la catalisi, viene impedito dalla elevata quantità di metanolo usata nella sintesi dei materiali sol-gel che distrugge gli aggregati micellari, tipici delle prime fasi del processo sol-gel in cui i monomeri  $R-Si(OH)_3$  generati in modo lento tendono a disporsi con i gruppi polari- $Si(OH)_3$  in corrispondenza della parte frontale del materiale sol-gel in crescita con il residuo R non polimerizzabile idrorepellente che si orienta in senso opposto dal solvente interfacciale che si lega fortemente all'idrogeno (acqua/metanolo).

Pur non intendendo essere vincolati a questa ipotesi, si spiegano così le reattività più elevate dei catalizzatori della carica C3-F con una minore fluorurazione. Infatti in questo caso la catena fluoroalchilica più corta favorisce l'idrolisi e rallenta la condensazione, così che una rapida aggregazione delle particelle precoci di sol viene evitata e il TFPTMOS può idrolizzare completamente a  $CF_3CH_2CH_2-Si(OH)_3$  e questo copolimerizza con i monomeri  $Si(OH)_4$  ottenuti mediante la parallela (e più veloce) idrolisi di TMOS. Si forma una rete aperta porosa in cui la maggior parte delle molecole di TPAP sciolte nel sol originale sono incapsulate alla superficie delle gabbie di ossido

di silicio risultanti, dove esse sono accessibili per la catalisi.

D'altro canto, le gabbie sono massicciamente fluorurate malgrado il basso rapporto fluoroalchil : TMOS poiché i gruppi fluoroalchilici terminali si concentrano per lo più alla superficie delle gabbie favorendo la diffusione della  $\text{CO}_2$  fluorofila. Il ruolo predominante delle proprietà testurali nel controllare la reattività dei materiali in anidride carbonica compressa è coerente con l'apprezzabile reattività osservata con TPAP incapsulato in  $\text{SiO}_2$  non modificata, che nel toluolo era praticamente inattivo e in  $\text{scCO}_2$  mostra una pronunciata attività catalitica, come descritto in (M. Pagliaro, R. Ciriminna, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 4511). La distribuzione della dimensione dei pori ottenuta mediante adsorbimento di  $\text{N}_2$  rivela chiaramente che il C3F-10 è un vetro microporoso con una isoterma di adsorbimento di tipo I

Come sol-gel drogati, i materiali sono altamente versatili e analoghi ormosil drogati commerciali, per esempio, hanno già raggiunto un livello di prestazione di "seconda generazione" e sono facilmente adatti per ossidazioni eterogenee

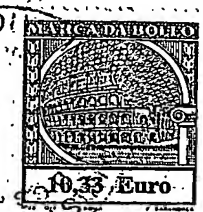
continue in anidride carbonica in fase densa con importanti vantaggi pratici.

Considerando quindi l'importanza commerciale e di produzione di ossidazioni catalitiche selettive di alcoli e il fatto che i catalizzatori sol-gel eterogenei secondo l'invenzione possono essere facilmente adattati a conversioni continue in CO<sub>2</sub> compressa il cui rendimento dipende principalmente dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti che possono essere controllate indipendentemente per ottimizzare le condizioni, si comprenderà che la presente invenzione è di primaria importanza industriale.

#### Esempio 2.

##### Preparazione dei catalizzatori.

Diversi xerogel fluorurati vennero preparati processando secondo la metodologia sol-gel un monomero contenente fluoroalchili (3,3,3-trifluoropropil-trimetossisilano, TFPTMOS acquistato dalla Fluka; oppure 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecaottafluoro-trietossisilano, TDOFTEOS acquistato dalla ABCR, Karlsruhe) con tetrametilortosilicato (TMOS) in presenza di TPAP sciolto in metanolo, mantenendo costante il rapporto molare



Si:MeOH:H<sub>2</sub>O a 1:8:4. Altri prodotti chimici comprendenti alcool benzilico, n-decane, TMOS e TPAP vennero acquistati dalla Sigma Aldrich e vennero usati senza ulteriore purificazione. Venne usata acqua ultra pura (Millipore Type 1) in tutte le preparazioni.

A. Procedure rappresentative di preparazione di catalizzatori "sol-gel" fluorurati.

Carica C3-F. Venne sintetizzato un tipico silica gel C3-F-10 drogato con fluoropropile al 10% aggiungendo TMOS (2.68 mL) e TFPTMOS (0.39 mL) ad una soluzione di TPAP (24.5 mg) in MeOH (6.45 mL) raffreddato in un bagno di ghiaccio, con successiva aggiunta di H<sub>2</sub>O (1.44 mL). Il miscuglio venne agitato per 30 min quando esso gelificò dando un alcogel nero che venne chiuso a tenuta e lasciato invecchiare a temperatura ambiente per 24 ore prima della essiccazione a 50 °C (5 giorni). Lo xerogel grigio così ottenuto venne ridotto in polvere, lavato a riflusso (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>×2, 40 °C) ed essiccato a 50 °C prima dell'uso.

Carica C8-F . Venne sintetizzato un tipico silica gel C8-F-25 drogato al 25% con perfluoro-ottile come sopra riportato, mescolando TMOS (2.63

mL) e TDOFTEOS (1.12 mL) insieme con una soluzione di TPAP (21.3 mg) in MeOH (5.67 mL), e successiva aggiunta di H<sub>2</sub>O (1.42 mL). Lo alcogel risultante venne trattato come sopra descritto per C3-F-25 dando una polvere grigia con una carica catalitica tipica di 0.022 mmol/g.

*Analisi e velocità di reazione.*

Il contenuto di prodotti carbonilici venne determinato mediante analisi GC su un cromatografo Shimadzu munito di una colonna capillare Supelcowax 10 (30 m, 0.25 mm ID) usando il metodo standard interno (con fattori di risposta preliminarmente calcolati). Le velocità costanti  $k_{cat}$  vennero determinate dall'aldeide formata integrando gli pseudo punti del primo ordine ottenuti da una equazione quadratica in cui un reagente (O<sub>2</sub> in questo caso) è in grande eccesso, cioè  $\ln(1 - [ald.]_t/[ald.]_{t=\infty}) = -k_{cat}[O_2]t$ . I valori testurali di N<sub>2</sub>-BET vennero ottenuti con un analizzatore di polvere Carlo Erba Instruments Sorptomatic 1900, e il contenuto di rutenio misurato mediante ICP-MS su uno spettrometro HP 4500.

*B. Procedura rappresentativa di ossidazione di alcool.*

Le condizioni di reazione vennero scelte in modo da assicurare una completa solubilità dell'alcool e dell'aldeide (Schema 3) nella fase supercritica omogenea e una tipica ossidazione venne effettuata nel reattore Carlo Erba SFC 3000 modificato descritto in (S. Campestrini, U. Tonellato, Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 819) a 75 °C e 22 MPa dove la scCO<sub>2</sub> presenta una densità di 0.67 g/mL. Alcool benzilico (5 µL, 0.5 mmol) e 0.1 equiv. di catalizzatore C3-F-25 (156 mg) vennero aggiunti al recipiente di reazione con n-decano (5 µL, 1 mmol) come standard interno. Poi, dopo aver fatto affluire l'ossigeno (1 bar), il recipiente di reazione venne chiuso a tenuta, posto in un forno termostato e CO<sub>2</sub> liquida venne pompata nell'autoclave usando una pompa criogenica per portare la pressione del reattore a 22 MPa. Il miscuglio di reazione venne mantenuto sotto agitazione a 400 giri/minuto mediante un agitatore a campo magnetico alternato per il tempo di reazione desiderato e campioni della reazione vennero estratti attraverso una valvola a 6 vie collegata ad un restrittore (mantenuto a 90 °C) e intrappolati in diclorometano prima della analisi GC. Quando la reazione arrivò a compimento, il

riscaldamento venne arrestato e il sistema lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Il reattore venne quindi aperto e la  $\text{CO}_2$  gradualmente fatta effluire in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lasciando che la pressione totale all'interno del reattore raggiungesse il valore atmosferico, dopo di che il prodotto venne estratto con una ulteriore quantità di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e il catalizzatore recuperato, essiccato e riutilizzato come tale in una successiva nuova operazione di reazione.

Esempio 3. Preparazione di catalizzatori sol-gel

Sulla base del terzo aspetto della invenzione, e della ricerca della Richiedente, sono state sintetizzate numerose ormosils catalitiche per idrolisi e co-policondensazione sol-gel di RTMS (alchil-trimetossi-silano) e TMOS (tetrametossi ortosilicato) in presenza di TPAP disciolto in metanolo con e senza NaF come catalizzatore di condensazione, variando i parametri costituiti dalla proporzione ( $\text{Si}:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ ) del rapporto organosilano/silossano (RTMS/TMOS) Si, della quantità di co-solvente MeOH e della quantità di acqua  $\text{H}_2\text{O}$ , (batch A,  $\text{Si}:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=1:8:1$ ; batch B,  $\text{Si}:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=1:4:4$ ).



Tra i silani RMTS sono stati utilizzati il metil-trimetossi-silano (MTMS), lo etil-trimetossi-silano (ETMS) e il propil-trimetossi silano (PTMS) e simili.

Tra i silossani, oltre al TMOS, può essere nominato il tetra-etossi-ortosilicato e simili.

Pur avendo fatto riferimento al metanolo, come co-solvente, è evidente che altri co-solventi possono essere scelti senza con ciò uscire dall'ambito della presente invenzione.

Nella tabella 3 sono rappresentati gli ormosil prodotti secondo la presente invenzione, divisi in due lotti (Batch A e Batch B) con le loro sigle di riconoscimento. Questi materiali sono tra loro distinguibili per effetto del diverso loro rapporto tra i parametri sopra indicati.

Tabella 3.

Composizione delle ormosil catalitiche sol-gel a base di TPAP A e B.

Batch A: Si:H<sub>2</sub>O:MeOH=1:8:1

Batch B: Si:H<sub>2</sub>O:MeOH=1:4:4

Batch A	Batch B	TMOS (%)	MTMS (%)	ETMS(%)	PTMS (%)
A-Me0	B-Me0	100	0	-	-
A-Me1	B-Me1	75	25	-	-
A-Me2	B-Me2	50	50	-	-
A-Me3	B-Me3	25	75	-	-



A-Me4-F <sup>[a]</sup>	B-Me4-F <sup>[a]</sup>	0	100	-	-
A-Et2-F <sup>[a]</sup>	B-Et2-F <sup>[a]</sup>	50	-	50	-
A-Pr2-F <sup>[a]</sup>	B-Pr2-F <sup>[a]</sup>	50	-	-	50

<sup>[a]</sup> Gel ottenibili solo utilizzando NaF come catalizzatore di gelazione. Tutti gli altri gel sono stati ottenuti con e senza NaF.

Esempio 4. Preparazione di un catalizzatore tipico del batch A.

Un catalizzatore tipico del batch A ottenuto con NaF denominato A-Me3, viene preparato aggiungendo MTMS (1.65 mL) e TMOS (5.90 mL) a una soluzione di TPAP (55.5 mg) in MeOH (1.80 mL) raffreddata in un bagno a ghiaccio (per prevenire lo sviluppo di fiamme) seguito dall'addizione di H<sub>2</sub>O (5.70 mL) e NaF (765 µL, 1 M) sotto rapida agitazione. Il sol gela rapidamente e l'alcogel risultante viene sigillato e lasciato ad invecchiare a temperatura ambiente per 48 h prima dell'essiccamento in stufa a 50 °C fino a raggiungere peso costante (5 giorni). Il gel secco (xerogel) catalitico così ottenuto viene polverizzato, lavato a refluxo (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>×2, 60 °C) e seccato a 50 °C prima dell'uso.

Esempio 5. Preparazione di un catalizzatore tipico del batch B.

Un catalizzatore tipico del batch B viene preparato aggiungendo MTMS (4.90 mL) e TMOS (1.95 mL) a una soluzione di TPAP (55.5 mg) in MeOH (7.30 mL) raffreddata in un bagno a ghiaccio seguito dall'addizione di H<sub>2</sub>O (2.65 mL) sotto rapida agitazione. Il sol gela lentamente e l'alcolgel risultante viene sigillato e lasciato ad invecchiare a temperatura ambiente per 48 h prima dell'essiccamento in stufa a 50 °C fino a raggiungere peso costante (5 giorni). Lo xerogel risultante viene lavato come descritto sopra. Un tipico carico catalitico è di 500 µmol TPAP/g ormosil.

Esempio 6            Procedura di ossidazione.

Attività catalitica in toluene.

Una soluzione di alcool cinnammico (26.2 µL, 0.5 mmol) in toluene (4 mL) mantenuta a 75°C in un bagno d'olio viene addizionata con n-decano (26.2 µL, standard interno) e 430 mg (0.1 equiv.) del catalizzatore sol-gel incapsulato A-Me<sub>3</sub>. L'ossigeno viene dunque fatto fluire per qualche minuto e la miscela di reazione mantenuta sotto un'atmosfera di ossigeno puro (metodo del palloncino di O<sub>2</sub>) e sotto rapida agitazione per mezzo di un agitatore magnetico. La reazione viene seguita al GC e quando

la reazione è completa, il catalizzatore viene filtrato (Whatman carta da filtri, type 1), lavato con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a refluxo, essiccato a  $50^\circ\text{C}$  ed usato tal quale in un run di reazione successivo. Piccole perdite di materiale vengono tenute in considerazione diminuendo in modo equivalente il substrato in modo da mantenere costante il rapporto catalizzatore:substrato a 10 mol%.

#### Risultati e commenti

Sorprendentemente, con riferimento alla Figura 3 del disegno annesso, il paragone fra la reattività del TPAP non supportato e incapsulato nella matrice di silice A-Me<sub>3</sub> metilata al 75% nel protocollo di ossidazione toluene/ossigeno dell'alcool benzilico mostra che l'incapsulamento sol-gel del TPAP all'interno di una matrice di silice idrofoba aumenta la sua attività, con la reazione che va a completezza molto più rapidamente (circa 6 volte più veloce) che in condizioni omogenee.

Questo risultato è stato investigato accuratamente e l'ossidazione ripetuta con la stessa quantità catalitica di TPAP libero (10 mol% con e senza setacci molecolari a 4 Å. Tuttavia, non si osserva nessun cambiamento significativo e nelle



condizioni di reazione usate, l'attività del catalizzatore sol-gel incapsulato A-Me<sub>3</sub> rimane molto più alta di quella del TPAP disciolto (Figura 3).

E' inoltre interessante che la curva cinetica eterogenea non mostri lo stage lento (probabilmente dovuto alla formazione di RuO<sub>2</sub>, che confinato in una matrice zeolitica diviene un miglior ossidante aerobico degli alcoli) successivo a quello rapido fino a una conversione del 40-50% che è tipico delle ossidazioni aerobiche degli alcoli mediate da TPAP, e dunque mostrando che il meccanismo di reazione può non essere necessariamente lo stesso quanto la deidrogenazione ossidativa ha luogo all'interno delle nanocavità sol-gel.

In tutti i casi testati, infatti, la reazione mediata dai gel catalitici in questione è eterogenea in natura come provato dal fatto che nessuna ulteriore reattività del filtrato di reazione "a caldo" viene osservata in seguito alla filtrazione rapida del catalizzatore poco dopo l'avvio della reazione (a circa il 50% di conversione dell'alcool). Neppure altre specie non reattive del rutenio vengono liscivate dal catalizzatore solido durante la reazione poiché né

il filtrato "a caldo" né i campioni di reazione prelevati dalla fase liquida durante la catalisi mostrano alcuna quantità di rutenio (ICP-MS, sensibilità <1 ppb).

Risultati anaaloghi si possono ottenere impiegando come solvente diclorometano.

Esempio 7. Procedura di ossidazione in  $\text{scCO}_2$ .

Attività catalitica in anidride carbonica supercritica.

L'alcool benzilico (5  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) e 0.1 equiv. di catalizzatore A-Me1 (100 mg) vengono aggiunti insieme al n-decano (5  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) come standard interno al reattore scegliendo le condizioni di reazione che assicurino solubilità completa dell'alcool e dell'aldeide benzilica (Schema 2) nella fase omogenea supercritica. A tal fine, si sciolgono 0.5 mmol di substrato e 0.5 mmol di prodotto insieme allo standard interno in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  analizzando il suo contenuto al GC (gascromatografo), prima di caricare il reattore con le stesse quantità di substrato, prodotto e standard interno. Mantenendo costante la temperatura del vessel di reazione a 75 °C, si varia la pressione di  $\text{CO}_2$  all'interno del reattore

da 140 a 240 bar analizzando il contenuto al GC per controllare la dissoluzione di substrato e prodotto (per confronto con la soluzione di diclorometano) che viene trovata essere completa a 220 bar.

Dunque, dopo essere stato caricato con ossigeno a temperatura ambiente (pressione parziale, 1 bar), il reattore viene chiuso e posto in un fornetto termostato a 75 °C. La CO<sub>2</sub> liquida viene dunque pompata nell'autoclave utilizzando una pompa criogenica per portare la pressione all'interno del reattore a 220 bar mentre la miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a 400 rpm (per mezzo di un agitatore a campo magnetico alternante) alla temperatura definita per il tempo di reazione desiderato. I campioni prelevati per l'analisi attraverso il restrittore in acciaio inossidabile (mantenuto a 90 °C per evitare qualsiasi condensazione) vengono intrappolati in diclorometano prima dell'analisi al GC; quando la reazione è completa, il riscaldamento viene arrestato e il sistema fatto raffreddare a temperatura ambiente. Il reattore viene dunque aperto e la CO<sub>2</sub> gassosa viene fatta sfiatare gradualmente in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Quando la pressione totale all'interno del reattore raggiunge la pressione

atmosferica, il prodotto viene estratto con un'ulteriore aliquota di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e il catalizzatore è recuperato, seccato ed usato tal quale in un run di reazione successivo.

#### Risultati e commenti.

Con riferimento alla figura 3 del disegno annesso, anche in questo caso, il paragone fra la reattività del TPAP non supportato ed incapsulato nella ormosil sol-gel A-Me2 (50% metilata) nell'ossidazione aerobica dell'alcool benzilico in anidride carbonica supercritica nelle condizioni dello Schema 2, mostra immediatamente che l'incapsulamento sol-gel del TPAP aumenta la sua attività.

E' interessante inoltre notare come, nonostante l'insolubilità della specie ionica  $(\text{Pr})_4\text{N}-\text{RuO}_4$  nella  $\text{CO}_2$  in fase supercritica, si osservi un modesto grado di attività con la reazione che va a completezza in 11 ore. Di nuovo la reazione mediata dal gel A-Me2 prende luogo all'interno delle cavità sol-gel del materiale eterogenea in natura poiché non si rileva alcuna quantità di rutenio nei campioni di reazione prelevati dalla fase supercritica durante la



S.I.B.  
ROMA

reazione (con un limite di detezione del Ru <1 ppb).

Progresso tecnico e attività inventiva.

Almeno quattro sono i vantaggi tecnologici dei catalizzatori e del processo ossidativo in CO<sub>2</sub> supercritica secondo l'invenzione, come qui di seguito esposto.

a). Stabilità e riciclabilità.

I gel di silice in generale offrono svariati vantaggi rispetto ad altri tipi di resine ben conosciute, essendo indipendenti dal solvente usato (struttura porosa rigida e nessun rigonfiamento), privi di possibilità di legame non-specifico (alte rese) e con una possibilità di carico catalitico molto elevata (piccolo volume di gel richiesto).

Con tutti i substrati, i sol-gel catalitici secondo l'invenzione hanno mostrato di essere a prova di lisciviazione e riciclabili, richiedendo soltanto uno step di lavaggio con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a refluxo fra i runs di reazione consecutivi. Il prezioso composto del rutenio TPAP che in condizioni omogenee è impossibile da riciclare formando lentamente un precipitato nero sotto forma di sol, per effetto dell'incapsulamento in una matrice idrofoba di silice è invece stabilizzato



fisicamente e chimicamente e può essere riciclato senza perdite di prezioso rutenio. Ad esempio, il paragone fra le rese intermedie osservate con una tipica matrice di silice idrofoba (A-Me<sub>3</sub>) in runs di reazione successivi (che misura realmente la stabilità di un catalizzatore), mostra chiaramente che al di là di una perdita minore dopo il primo run di reazione (circa 5%, probabilmente dovuta alla formazione di RuO<sub>2</sub>), la reattività del catalizzatore, che in caso di stabilità assoluta dovrebbe rimanere costante, rimane praticamente invariata.

La nota stabilità nei confronti del leaching delle coppie ioniche di tipo "onio" fisicamente incapsulate nelle matrici sol-gel viene dunque confermata anche per il TPAP, la cui filtrazione viene condotta rapidamente alla temperatura di reazione per prevenire qualsiasi possibile riassorbimento del perrutenato da parte della matrice solida. Pertanto, come menzionato sopra, il filtrato di reazione ottenuto dalla filtrazione a caldo del catalizzatore al 50% di conversione e riscaldato a 75 °C sotto O<sub>2</sub>, non dà luogo ad alcuna ulteriore ossidazione del substrato residuo nemmeno dopo 12 h.

Il risultato sopra descritto si distingue in modo evidente dalla tecnica antecedente in cui si aveva il leaching completo del  $\text{RuO}_4^-$  supportato *fisicamente* nelle cavità mesoporose della zeolite silicea MCM-41 in un singolo run di reazione; ovvero la instabilità e la impossibilità di riciclare il perrutenato supportato chimicamente su resina polistirenica (PSP).

b). Selettività.

L'incapsulamento sol-gel in matrici idrofobe determina la piena conservazione della capacità di selettività del TPAP in fase omogenea come mostra un test della selettività del materiale per gli idrossili primari a confronto con gli ossidrili secondari. E' questa un'importante proprietà delle ossidazioni mediate dal perrutenato.

Infatti, come mostrato in Tabella 3, riga 1, conducendo in *one-pot* l'ossidazione di una miscela 1:1 di alcool benzilico e di 1-feniletanolo con lo stesso gel idrofobo A-Me3, dopo 10 min tutto l'alcool primario benzilico è già convertito a fronte del 19% di 1-feniletanolo deidrogenato ad acetofenone.

Tuttavia, in preciso contrasto rispetto al perrutenato eterogeneizzato su resina polistirenica

(PSP) della tecnica antecedente, tutto l'alcool secondario lasciato in soluzione può essere ulteriormente ossidato semplicemente prolungando il tempo di reazione. Ciò dimostra il potenzialità che questi materiali possiedono per applicazioni combinatoriali dove tale selettività e versatilità sono in grande richiesta. Come illustrato in Tabella 2, riga 4, il pieno mantenimento della capacità selettiva del TPAP in soluzione è dimostrata dalla mancanza di ossidazione dei doppi legami olefinici nell'ossidazione dell'alcool trans-cinnammico che, in presenza del 10 mol% TPAP incapsulato nel gel A-Me<sub>3</sub>, viene rapidamente (2 h) convertito in alte rese a trans-cinnammaldeide (99%).



Tabella 3.

Ossidazione aerobica di alcoli mediata dal catalizzatore a base di TPAP Incapsulato A-Me<sub>3</sub><sup>[a]</sup>

riga	substrato	prodotto	conv (%)	tempo
1	alcool benzilico	benzaldeide	96	10 min
	1-feniletanolo	acetofenone	98	3 h
2	cicloesanol	cicloesanone	45	6 h

3	1-ottanolo	ottitaldeide	96	5 h
4	alcool trans-cinnammico	trans-cinnammaldeide	99	2 h

<sup>[a]</sup> Condizioni di reazione: 0.2 mmol of substrato, 10 mol% TPAP incapsulato, 4 mL di solvente, 75 °C, O<sub>2</sub> atmosfera.

c). Versatilità

La generalità del metodo è provata dal fatto che la stessa ormosil catalitica A-Me<sub>3</sub> funziona nella conversione dei substrati alcolici alifatici ed allilici, meno facilmente ossidabili (Vedasi Tabella 3).

Infatti, il cicloesanololo (riga 2, Tabella 3) che non può essere ossidato dal TPAP incapsulato all'interno delle cavità mesoporose della zeolite di silice MCM-41, della tecnica antecedente, in questo caso viene convertito rapidamente con silice idrofobica A-Me<sub>3</sub> dando una conversione del 45% a cicloesanone dopo 6 h e una conversione finale del 58% che è la stessa osservata quando la reazione viene condotta con il TPAP in fase omogenea.

Inoltre questa eccellente attività dovuta all'incapsulamento sol-gel del TPAP in matrici idrofobiche, non è limitata a substrati ciclici come mostrato dalla rapida ossidazione in alte rese del substrato alifatico 1-ottanolo (riga 3, Tabella

3) che in sole 5 ore dà una resa del 96% di ottilaldeide, dimostrando la significativa versatilità di questi catalizzatori.

d)... Sostenibilità e applicabilità a processi continui.

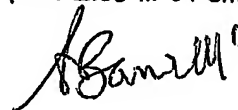
Le alte rese in fase supercritica delle matrici sol-gel idrofobe secondo l'invenzione rendono sostenibile il processo di ossidazione alcolica perché consentono di eliminare sia i metalli pesanti utilizzati tradizionalmente come ossidanti stechiometrici, sia i solventi organici volatili dal processo di conversione, mentre i catalizzatori possono essere facilmente adattati a processi ossidativi continui in fase supercritica che offrono precisi vantaggi economici, tecnici, ambientali e di sicurezza.

Grazie all'elevata compressibilità, mancanza di infiammabilità e potere solvente della  $\text{CO}_2$  in fase supercritica, infatti, le reazioni catalitiche su catalizzatori solidi vengono condotte su scala industriale in piccoli reattori insufflando i reagenti e separando (e riciclando) la  $\text{CO}_2$  dai prodotti per semplice rilascio della pressione. I materiali sol-gel dopati, d'altra parte, grazie

alla loro versatilità chimica e fisica senza precedenti, possono essere facilmente preparati in forma di membrane della forma desiderata ed eventualmente stabilizzati ulteriormente su matrici solide come i vetri sinterizzati SIRAN o la Celite.

In tal modo i catalizzatori solidi per ossidazione secondo l'invenzione soddisfano tutti i requisiti industriali di elevata attività, selettività, stabilità e versatilità chimica e fisica.

Alfredo Baricelli  
(Iscri. Albo n. 64 BM)



RM 2003 A 000502

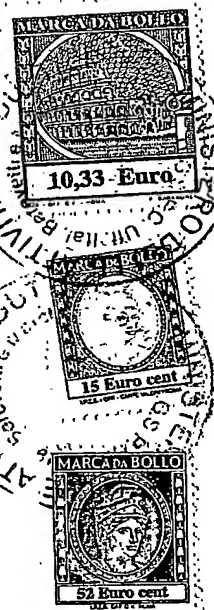
RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'ossidazione catalitica aerobica eterogenea selettiva di alcoli a carbonili in un solvente, in cui, come catalizzatore, viene impiegato un materiale sol-gel nanoibrido a base di silice organicamente modificata e drogata con la specie del rutenio tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP), caratterizzato dal fatto che come solvente nella reazione di detta ossidazione catalitica viene impiegata anidride carbonica allo stato supercritico.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui come ossidante primario, viene impiegato ossigeno a pressione atmosferica.

3. Prodotto di ossidazione di un alcool ottenuto mediante un procedimento quale rivendicato nella rivendicazione 1 oppure 2.

4. Procedimento per la produzione di catalizzatori sol-gel nanoibridi per la catalisi aerobica eterogenea contenenti tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP) intrappolato nella matrice, ottenuti attraverso un processo sol-gel mediante idrolisi e copolimerizzazione di organosilani e di silani in presenza di detto tetra-n-propilammonio perrutenato (TPAP), acqua e un

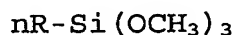


cosolvente organico,  
caratterizzato dal fatto che  
la detta copolimerizzazione viene effettuata con un  
organosilano fluorurato precursore e un silano  
monomero non fluorurato..

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4,  
in cui detto organosilano fluorurato e detto silano  
sono sotto forma di alcossidi metallici..

6. Procedimento secondo la rivendicazione 4  
oppure 5, in cui detto organosilano fluorurato  
precursore è un alcossido di silicio fluorurato,  
un alcossido bis-sililato, oppure un organosilano  
fluorurato.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6,  
in cui detto alcossido di silicio fluorurato è un  
composto di formula



in cui n è un numero intero da 1 a n, ed R  
rappresenta:

F- (3,fluorotrimetossisilano),

una catena alchilica fluorurata  $CF_3(CH_2)_2-$ ,  
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2-$ , oppure  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2-$ , per formare  
un gruppo perfluoroalchilico,

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6,  
in cui detto alcossido bis-sililato è  $(CH_3CH_2O)_3Si-$



$R-Si(OCH_2CH_3)_3$  e detti organosilani fluorurati hanno la formula  $RR'Si(OCH_3)_3$  in cui R ha il significato indicato nella rivendicazione 7 ed R' è un qualsiasi gruppo organico sostituyente non idrolizzabile.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui detto gruppo organico sostituyente non idrolizzabile è  $CH_3-$ ,  $CH_3CH_2-$ ,  $CH_3CH_2CH_2-$ .

10. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detto silano monomero non fluorurato è  $Si(OCH_3)_4$  (TMOS),  $Si(OCH_2CH_3)_4$  (TEOS) o loro miscugli.

11. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 10, in cui detto cosolvente è metanolo, etanolo, propanolo o una loro combinazione.

12. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 11, in cui il rapporto molare  $(Si:MeOH:H_2O)$  fra il silicio totale (Si) (organosilano fluorurato + silano), quantità di cosolvente (MeOH), e quantità di acqua ( $H_2O$ ), viene scelto in modo da utilizzare valori stechiometrici elevati sia di acqua che di cosolvente ad esempio compresi tra 1:4:4 e 1:8:8, in particolare 1:8:4, cosicchè le matrici idrofobe risultanti di detti catalizzatori mostrano particolare reattività.

13. Catalizzatore sol-gel nanoibrido per la catalisi aerobica eterogenea contenente tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP) intrappolato nella matrice sol-gel prodotto mediante un procedimento quale rivendicato in qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 12.,

14. Procedimento per la produzione di catalizzatori sol-gel nanoibridi per la catalisi aerobica eterogenea contenenti tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP) intrappolato nella matrice, ottenuti attraverso un processo sol-gel mediante idrolisi e copolimerizzazione di organosilani e di silossani in presenza di detto tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP), acqua e metanolo come cosolvente organico, caratterizzato dal fatto che

la proporzione (Si:MeOH:H<sub>2</sub>O) del rapporto (Si) in peso tra organosilano e silossano, quantità in peso di co-solvente (MeOH), e quantità in peso di acqua (H<sub>2</sub>O), viene scelta in modo da essere compresa tra 1:8:1 e 1:4:4, cosicchè le matrici di detti catalizzatori hanno carattere idrofobico.

15 Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui detto organosilano è scelto tra alchil-trimetossi-silano (RTMS), metil-trimetossi-silano

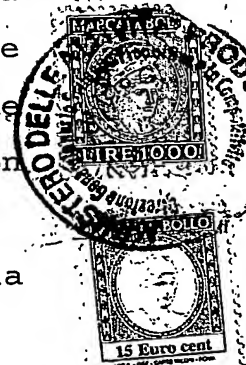
(MTMS), etil-trimetossi-silano (ETMS) propil-trimetossi-silano (PTMS) e detto organosilossano è scelto tra tetrametossi-ortosilicato (TMOS) e tetraetossi-ortosilicato (TEOS).

16. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 14 oppure 15, in cui la policondensazione sol-gel viene condotta aggiungendo l' organosilano e il silano in una soluzione di TPAP in MeOH raffreddata in un bagno di ghiaccio.

17. Materiale catalizzatore sol-gel nanoibrido, a base di silice organicamente modificata e drogata con la specie del rutenio tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP) prodotto mediante un procedimento quale rivendicato nelle rivendicazioni da 14 a 16.

18. Uso di un materiale sol-gel nanoibrido, base di silice organicamente modificata e drogata con la specie del rutenio tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP), quale rivendicato nella rivendicazione 17, come catalizzatore a matrice idrofobica altamente efficiente per l'ossidazione aerobica selettiva degli alcoli a carbonili con ossigeno a pressione atmosferica in un solvente.

19. Uso di un materiale secondo la



rivendicazione 18 in cui detto solvente è anidride carbonica allo stato supercritico.

20. Uso di un materiale secondo la rivendicazione 18 in cui detto solvente è un solvente organico.

21. Uso di un materiale secondo la rivendicazione 20 in cui detto solvente è toluene oppure diclorometano.

22. Procedimento per l'ossidazione aerobica eterogenea selettiva degli alcoli a carbonili in un solvente, caratterizzato dal fatto di impiegare, come catalizzatore, un materiale sol-gel nanoibrido a base di silice organicamente modificata e drogata con la specie del rutenio tetra-*n*-propilammonio perrutenato (TPAP) quale rivendicato nella rivendicazione 17, come ossidante primario, ossigeno a pressione atmosferica.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 22, in cui detto solvente è anidride carbonica allo stato supercritico.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 23, in cui durante l'ossidazione catalitica la temperatura della anidride carbonica supercritica viene mantenuta in un intervallo di 50 fino a 120°C ad una pressione di 70 fino a 240 bar e la

pressione parziale dell'ossigeno viene mantenuta a pochi bar e in particolare intorno al valore di 1 bar.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 22 in cui detto solvente è un solvente organico ed in cui durante l'ossidazione catalitica la temperatura del miscuglio di reazione viene mantenuta in un intervallo di 50 fino a 120°C.

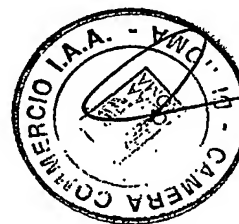
26. Procedimento secondo la rivendicazione 24 in cui detto solvente è toluene.

27. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni da 22 a 26 per l'ossidazione aerobica eterogenea di alcool benzilico, 1-feniletanolo, cicloesanololo, 1-ottanololo, alcool trans-cinnammico.

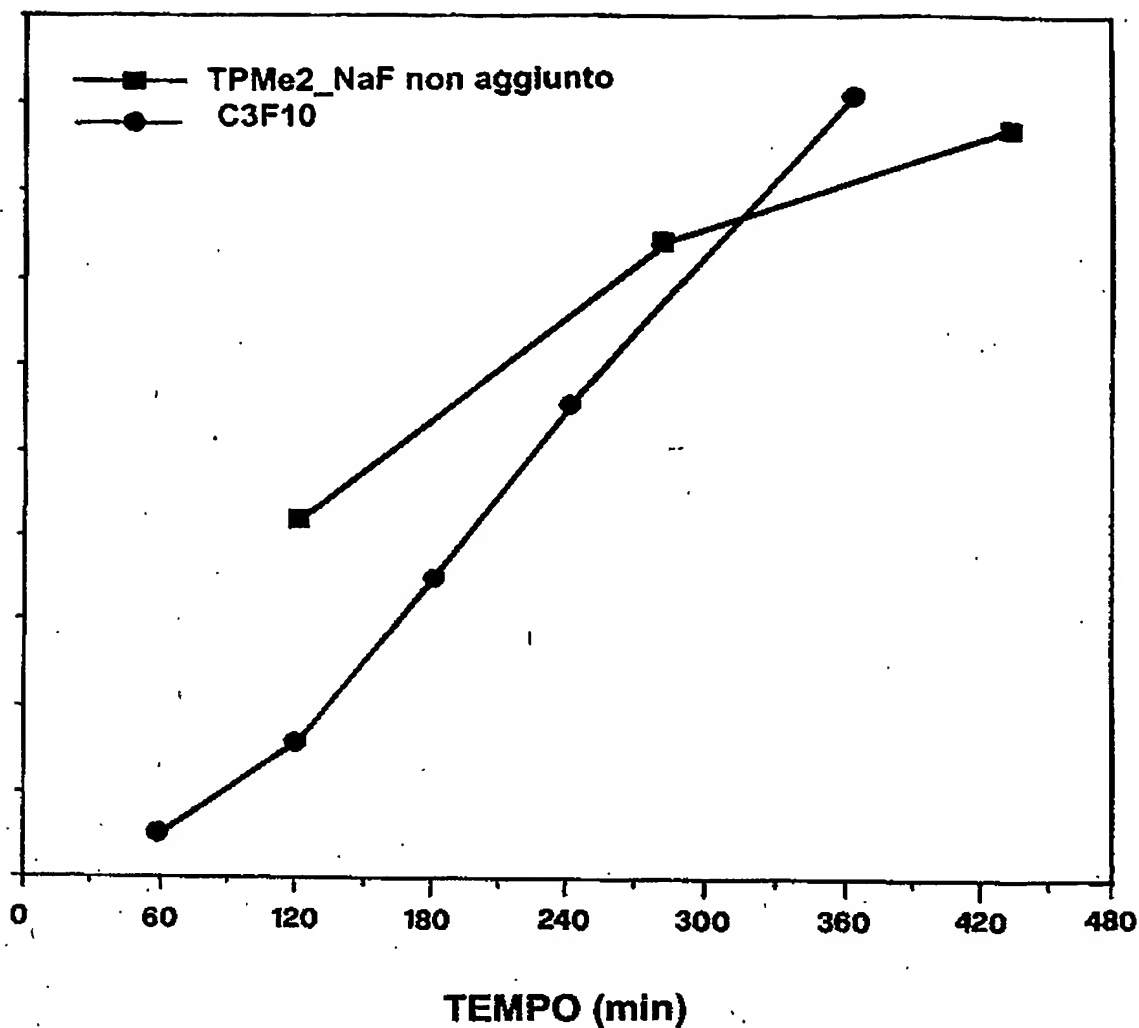
p.p. Consiglio Nazionale delle Ricerche

Alfredo Bazzichelli  
(iscr. Albo n. 84 SM)

*Bazzichelli*

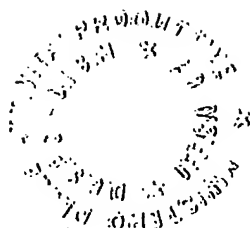


RM 2003 A 000502



**FIG.1**

**Ossidazione aerobica di alcool benzilico a benzaldeide in  $scCO_2$  su TPAP intrappolata in matrici di ossido di silicio C3-F-10 propil-fluorurato al 10% (punti tondi) e TPAP-Me2 metilato al 50% (punti quadrati)**



*Alfredo...*

Alfredo...  
(Iscr. Albo...)



RM 2003 A 000502

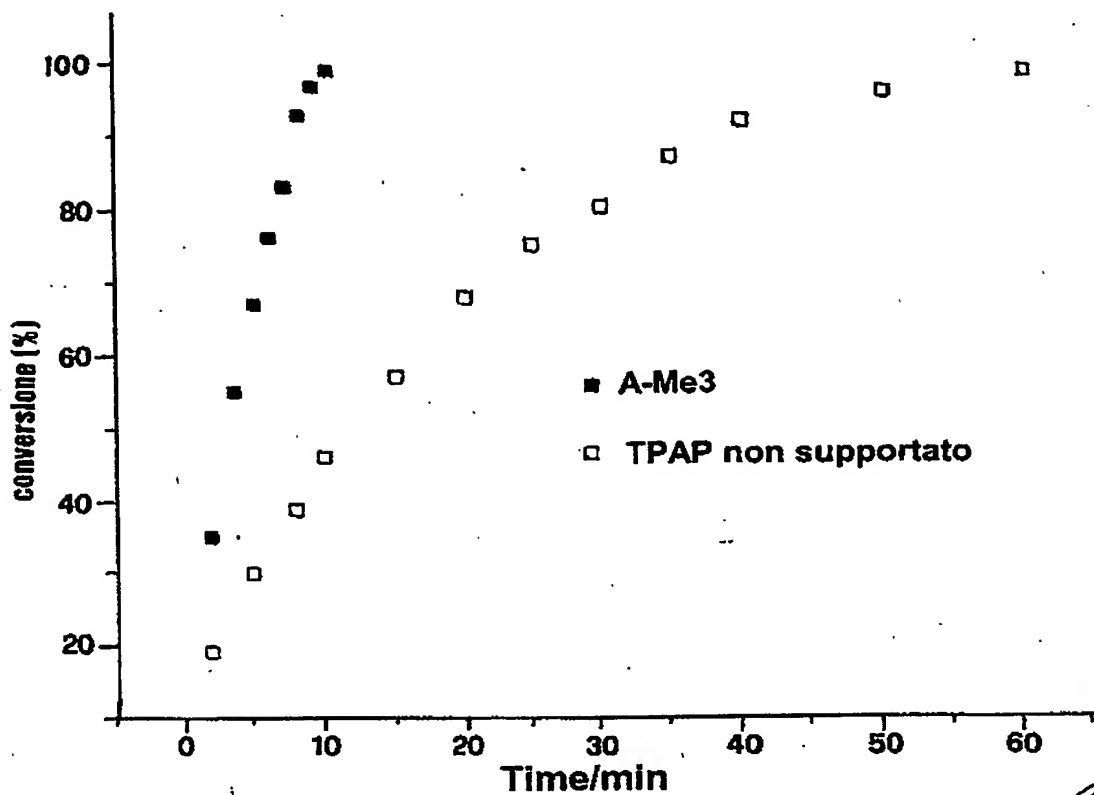


FIG.2

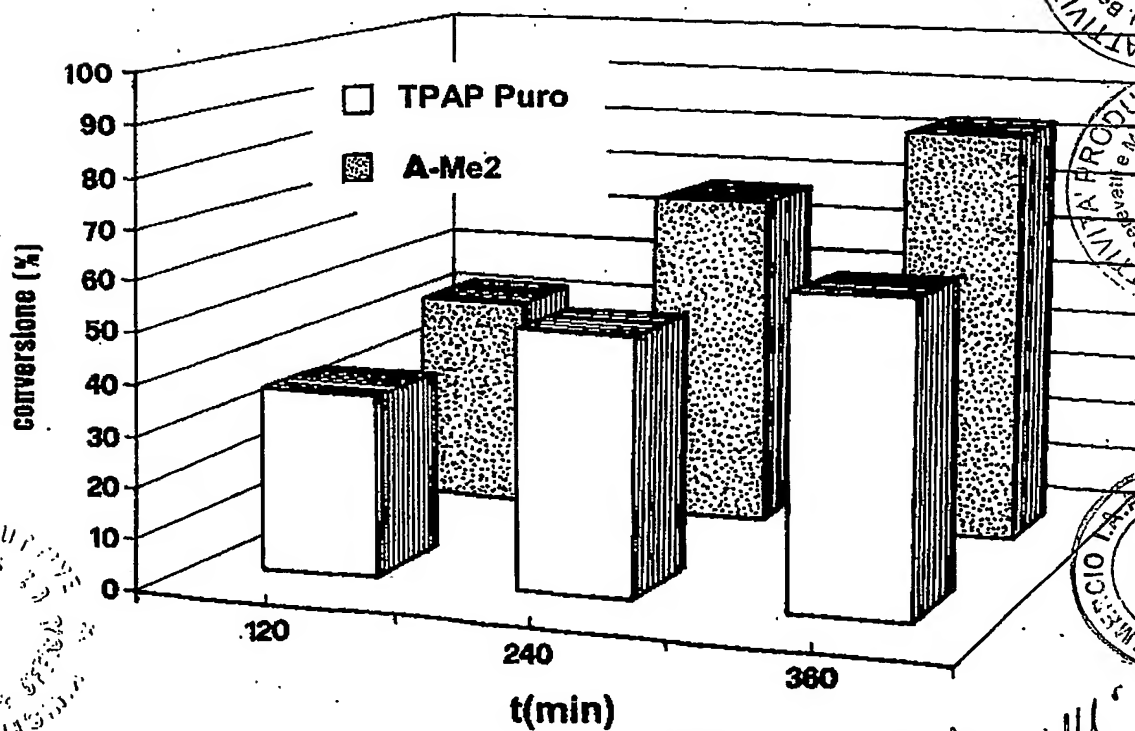


FIG.3

*Bazzichelli*